

961015



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 44 15 623 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 11 D 3/37**  
// (C11D 3/37,  
1:12) C11D 3:075,  
1:04,3:22,3:08,1:40

⑳ Aktenzeichen: P 44 15 623.5  
㉔ Anmeldetag: 4. 5. 94  
㉕ Offenlegungstag: 9. 11. 95

DE 44 15 623 A 1

⑦1 Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:  
Denzinger, Walter, 67346 Speyer, DE; Hartmann,  
Heinrich, Dr., 67117 Limburgerhof, DE; Funhoff,  
Angelika, Dr., 69198 Schriesheim, DE; Perner,  
Johannes, Dr., 67434 Neustadt, DE; Pinkos, Rolf, Dr.,  
67098 Bad Dürkheim, DE

⑤4 Verwendung von Pfropfpolymerisaten von monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren auf hydrierten Sacchariden als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln

⑤7 Verwendung von Pfropfpolymerisaten, die erhältlich sind durch radikalisch initiierte Polymerisation von  
(A) Monomermischungen aus  
(a) 90 bis 100 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren, deren Anhydriden oder Alkali- und/oder Ammoniumsalzen,  
(b) 0 bis 10 Gew.-% anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die mit den Monomeren (a) copolymerisierbar sind, und  
(c) 0 bis 5 Gew.-% mindestens 2 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweisenden Monomeren in Gegenwart von  
(B) hydrierten Monosacchariden, hydrierten Oligosacchariden und/oder hydrierten Polysacchariden im Gewichtsverhältnis (A):(B) von (95 bis 20):(5 bis 80) als Zusatz zu phosphatfreien und phosphatreduzierten Wasch- und Reinigungsmitteln sowie Wasch- und Reinigungsmitteln, die die genannten Pfropfpolymerisate in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-% enthalten.

DE 44 15 623 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Pfpfropfpolymerisaten von monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren auf hydrierten Sacchariden als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln sowie Wasch- und Reinigungsmitteln, die die genannten Pfpfropfpolymerisate enthalten.

Aus der US-PS 3 558 499 sind Waschmittel bekannt, die als wesentliche Bestandteile etwa 10 bis etwa 25% eines anionischen oder nichtionischen oberflächenaktiven Mittels, etwa 60 bis 98,9% eines anorganischen Builders, wie Natriumtripolyphosphat, Natriumcarbonat oder Natriumsilikat und etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-% eines Vergrauungsinhibitors enthalten. Der Vergrauungsinhibitor besteht aus einem Pfpfropfpolymerisat von Stärke mit Acrylsäure oder Methacrylsäure. Der Gehalt an polymerisierter Acrylsäure oder Methacrylsäure im Pfpfropfpolymerisat beträgt etwa 1 bis 50%.

Aus der JP-A-55/155 097 sind Waschmittelformulierungen bekannt, die zur Unterdrückung der Wiederanschmutzung von Wäsche beim Waschen 0,05 bis 5 Gew.-% einer gepfropften Stärke enthalten, die durch Polymerisieren von 0,5 bis 100 Gew.-Teilen eines wasserlöslichen Monomeren oder durch Hydrolyse wasserlöslich werdenden Monomeren in Gegenwart von 100 Gew.-Teilen Stärke hergestellt werden. Gemäß den Angaben in den Beispielen wurde eine mit Natriumacrylat gepfropfte oxidierte Stärke (8 Gew.-Teile Natriumacrylat auf 100 Gew.-Teile oxidierte Stärke) und eine mit Hydroxypropylmethacrylat gepfropfte oxidierte Stärke (2,5 Gew.-Teile Hydroxypropylacrylat pro 100 Gew.-Teile Stärke) und ein Maisstärke-Polyvinylalkohol-Pfpfropfpolymerisat (100 Gew.-Teile Maisstärke/5 Gew.-Teile Vinylacetat, 63% Hydrolysegrad) verwendet.

Aus der JP-A-61/031 498 sind Waschmittel bekannt, die als Builder 0,5 bis 50 Gew.-% an Pfpfropfpolymerisaten aus einem Monosaccharid und/oder einem Oligosaccharid und einem wasserlöslichen ethylenisch ungesättigten Monomer enthalten. Gemäß den Beispielen wurde Acrylsäure auf Saccharose oder Glukose gepfropft. Wie die Beispiele und Vergleichsbeispiele dieser Veröffentlichung zeigen, erhöht ein Zusatz von Polyacrylsäure zu einer Waschmittelformulierung die Waschkraft stärker als der Zusatz der gleichen Menge einer mit Acrylsäure oder Methacrylsäure gepfropften Stärke. Im Gegensatz zu der praktisch nicht biologisch abbaubaren Polyacrylsäure sollen die gepfropften Stärken zu einem hohen Teil biologisch abbaubar sein.

Aus der EP-A 0 441 197 sind Pfpfropfpolymerisate bekannt, die durch Polymerisieren von monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren und monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren in Gegenwart von Mono-, Oligo- und Polysacchariden hergestellt werden. Die Pfpfropfpolymerisate werden als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln verwendet.

Die aus den oben genannten Literaturstellen bekannten Pfpfropfpolymerisate von monoethylenisch ungesättigten Monomeren auf Sacchariden werden durch Polymerisieren in wäßrigem Medium hergestellt. Hierbei entstehen mehr oder weniger dunkel gefärbte Lösungen. Dunkel gefärbte Produkte sind für den Einsatz in Waschmitteln unerwünscht. Sofern man nur schwach gefärbte Pfpfropfpolymerisate von monoethylenisch ungesättigten Monomeren auf Sacchariden in alkalisch eingestellte Waschmittelformulierungen einarbeitet, tritt eine unerwünschte Verfärbung der Pfpfropfpolymerisate ein.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Additive für Wasch- und Reinigungsmittel zur Verfügung zu stellen, die bei der Anwendung in Waschmitteln gegenüber vergleichbaren bekannten Produkten eine hellere Farbe im alkalischen pH-Bereich aufweisen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, mit der Verwendung von Pfpfropfpolymerisaten, die erhältlich sind durch radikalisch initiierte Polymerisation von

(A) Monomermischungen aus

(a) 90 bis 100 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren, deren Anhydriden oder Alkali- und/oder Ammoniumsalzen,

(b) 0 bis 10 Gew.-% anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die mit den Monomeren (a) copolymerisierbar sind, und

(c) 0 bis 5 Gew.-% mindestens 2 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweisenden Monomeren

in Gegenwart von

(B) hydrierten Monosacchariden, hydrierten Oligosacchariden und/ oder hydrierten Polysacchariden

im Gewichtsverhältnis (A) : (B) von (95 bis 20) : (5 bis 80) als Zusatz zu phosphatfreien und phosphatreduzierten Wasch- und Reinigungsmitteln.

Gegenstand der Erfindung sind außerdem phosphatfreie und phosphatreduzierte Wasch- und Reinigungsmittel, die mindestens ein Tensid und gegebenenfalls Builder und andere übliche Zusatzstoffe sowie 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die jeweiligen Formulierungen, an Pfpfropfpolymerisaten enthalten, die erhältlich sind durch radikalisch initiierte Polymerisation von

(A) Monomermischungen aus

(a) 90 bis 100 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren, deren Anhydriden oder Alkali- und/oder Ammoniumsalzen,

(b) 0 bis 10 Gew.-% anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die mit den Monomeren (a) copolymerisierbar sind, und

(c) 0 bis 5 Gew.-% mindestens 2 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweisenden Monomeren

in Gegenwart von

(B) hydrierten Monosacchariden, hydrierten Oligosacchariden und/oder hydrierten Polysacchariden

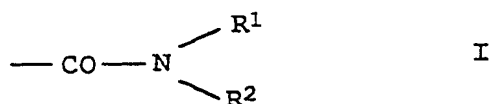
im Gewichtsverhältnis (A) : (B) von (95 bis 20) : (5 bis 80).

Die Pffropfpolymerisate sind durch Polymerisation von (A) Monomermischungen in Gegenwart von (B) Naturstoffen auf Basis von Mono-, Oligo- und Polysacchariden in hydrierter Form erhältlich. Die Monomermischungen (A) enthalten als Monomere der Gruppe (a) monoethylenisch ungesättigte C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren, deren Anhydride oder die Alkali- und/oder Ammoniumsalze der Dicarbonsäuren. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Methylenmalonsäure, Citraconsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid und Methylenmalonsäureanhydrid. Die ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren können in Form der freien Säuren oder in mit Alkalimetallbasen, Ammoniak oder Aminen neutralisierter Form bei der Polymerisation eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendet man als Monomer der Gruppe (a) Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Citraconsäure, die Anhydride der genannten Carbonsäuren und/oder deren Salze wie die Natrium-, Kali- oder Ammoniumsalze von Maleinsäure, Itaconsäure oder Citraconsäure. Diese Salze sind beispielsweise in einfacher Weise dadurch erhältlich, daß man die genannten Anhydride in wäßriger Lösung mit Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak neutralisiert. Auch Mischungen der monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren untereinander sind manchmal vorteilhaft. Die Monomere (a) werden zu 90 bis 100 Gew.-% in den Monomermischungen (A) eingesetzt. Vorzugsweise setzt man Maleinsäure als alleiniges Monomer bei der Pffropfpolymerisation ein.

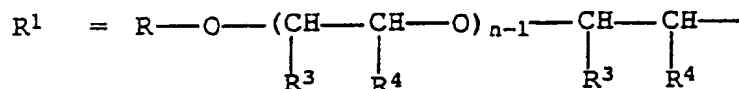
Als Monomere der Gruppe (b) kommen monoethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Monocarbonsäuren sowie deren Alkali- und/oder Ammoniumsalze in Betracht. Zu diesen Monomeren gehören beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethylacrylsäure, Ethylacrylsäure, Allylessigsäure und Vinyllessigsäure. Vorzugsweise verwendet man aus dieser Gruppe von Monomeren Acrylsäure, Methacrylsäure, deren Gemische sowie die Natrium-, Kali- oder Ammoniumsalze oder deren Mischungen.

Zu den Monomeren der Gruppe (b), die bei der Pffropfpolymerisation eingesetzt werden, gehören beispielsweise C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl- und Hydroxyalkylester der oben genannten monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z. B. Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, Methylmethacrylat, Maleinsäuremonomethylester, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäuremonomethylester, Maleinsäurediethylester, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylate, Hydroxybutylacrylate, Hydroxyethylmethacrylat und Hydroxypropylmethacrylate. Außerdem kommen die Amide und N-substituierten Alkylamide der bisher genannten monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren als Monomere der Gruppe (b) in Betracht, z. B. Acrylamid, Methacrylamid, N-Alkylacrylamide mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe, wie beispielsweise N-Methylacrylamid, N-Dimethylacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, N-Octadecylacrylamid, Maleinsäuremonomethylhexylamid, Maleinsäuremonododecylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid und Acrylamidoglykolsäure. Außerdem eignen sich als Monomere der Gruppe (b) Sulfogruppen enthaltende Monomere, wie beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylsäure-3-sulfopropylester, Methacrylsäure-3-sulfopropylester und Acrylamidomethylpropansulfonsäure sowie Phosphonsäuregruppen enthaltende Monomere, wie beispielsweise Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure und Acrylamidomethylpropanphosphonsäure. Zu dieser Gruppe von Monomeren gehören außerdem N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, 1-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol, Vinylacetat und Vinylpropionat. Als Monomere der Gruppe (b) eignen sich außerdem die Ester von alkoxylierten C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkoholen, die mit 2 bis 50 Mol Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Mischungen davon umgesetzt sind, mit den monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren der Gruppen (a) und (b), z. B. die Ester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure mit einem C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub>-Oxoalkohol, der mit unterschiedlichen Mengen an Ethylenoxid zur Reaktion gebracht wurde, z. B. 3 Mol, 5 Mol, 7 Mol, 10 Mol oder 30 Mol Ethylenoxid. Von den Estern der Dicarbonsäuren kommen sowohl die Mono- als auch die Diester in Betracht.

Weiterhin kommen als Monomere der Gruppe (b) Amide von monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Carbonsäuren mit Amidgruppen der Struktur



in Betracht, in der



R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,  
R = C<sub>1</sub>- bis C<sub>28</sub>-Alkyl,  
n = 2 bis 100 und  
R<sup>2</sup> = H, R<sup>1</sup>  
bedeuten.

Die Monomeren der Komponente (b) werden lediglich gegebenenfalls zur Modifizierung der Pfpfpcopolymerisate eingesetzt und sind in solchen Fällen bis zu 10 Gew.-% in den bei der Polymerisation eingesetzten Monomermischungen (A) enthalten.

Die bevorzugten Monomeren der Gruppe (b) sind Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylate, Vinylformiat, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Vinylcaprolactam, Vinylsulfonsäure und Methallylsulfonat.

Eine weitere Modifizierung der Pfpfpcopolymerisate kann dadurch erreicht werden, daß die Monomermischungen gegebenenfalls bis zu 5 Gew.-% eines mindestens zwei ethylenisch ungesättigte nichtkonjugierte Doppelbindungen im Molekül aufweisenden Monomer enthalten. Diese Verbindungen werden üblicherweise bei Copolymerisationen als Vernetzer verwendet. Sie können in den zur Copolymerisation eingesetzten Monomermischungen aus (a) und/oder (b) zugesetzt werden. Im Falle ihres Einsatzes beträgt die bevorzugt verwendete Menge 0,05 bis 2 Gew.-%. Die Mitverwendung der Monomeren der Gruppe (c) während der Copolymerisation bewirkt eine Erhöhung der K-Werte der Polymerisate. Geeignete Verbindungen dieser Art sind beispielsweise Methylenbisacrylamid, Ester von Acrylsäure und Methacrylsäure mit mehrwertigen Alkoholen, z. B. Glykoldiacrylat, Glycerintriacrylat, Glykoldimethacrylat, Glycerintrimethacrylat, sowie mindestens zweifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte Polyole, wie Pentaerythrit und Glucose. Geeignete Vernetzer sind außerdem Divinylbenzol, Divinyldioxan, Pentaerythrittriallylether und Pentaallylsucrose. Vorzugsweise verwendet man aus dieser Gruppe von Verbindungen wasserlösliche Monomeren, wie Glykoldiacrylat oder Glykoldiacrylate von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts bis zu 3.000.

Die Polymerisation der Monomeren (a) und gegebenenfalls (b) sowie gegebenenfalls noch zusätzlich (c) erfolgt in Gegenwart von hydrierten Polysacchariden, hydrierten Oligosacchariden und hydrierten Monosacchariden.

Die Saccharide sind pflanzlichen oder tierischen Ursprungs oder Produkte des Stoffwechsels von Mikroorganismen sowie deren Abbau und Modifizierungsprodukte, die bereits in Wasser oder Alkalien dispergierbar oder löslich sind und die anschließend der Hydrierung unterzogen werden.

Bevorzugt werden als Komponente (B) Stärkeabbauprodukte eingesetzt, die durch

- (1) thermischen, hydrolytischen oder enzymatischen Abbau von Stärke wie z. B. Dextrine, Maltodextrine, Glukosesirup, Maltosesirup, Hydrolysate mit einem hohen Gehalt an D-Glukose sowie Maltose, D-Glukose und deren Isomerisierungsprodukt Fructose und
- (2) Hydrierung herstellbar sind.

Abbau und Hydrierung können auch in einem Verfahrensschritt erfolgen. Durch Hochdruckhydrierung oder elektrolytische Reduktion lassen sich hydrierte Glukosesirupe herstellen, bei denen die ursprünglichen reduzierenden Gruppen reduziert und die betreffende Glukoseeinheit in eine Sorbitolgruppe (sechswertiger Alkohol) umgewandelt wird. Die Produkte enthalten also Sorbitol, Maltitol, Maltotriitol und deren höhere Homologe. Die Hydrierung kann durch Anwesenheit von Säure auch mit einer Hydrolyse verbunden werden (M.H. Kool et al, US-A 27 59 023). So kann z. B. Glukosesirup aus Maisstärke mit einem DE-Wert von 82 in Gegenwart von Phosphorsäure (pH 3—5) bei 140—200°C und 100 bar Wasserstoff innerhalb von 2,5 Std. in ein Produkt umgewandelt werden, das 99% Sorbitol enthält (M. Abdel Akher et al, Stärke, Band 27, 128, 1975). Die Hydrierung von Glukosesirupen gelingt um so rascher, je höher der DE-Wert ist. Die Aldehydgruppen der Saccharide werden meistens zumindest zu 90 Gew.-%, bevorzugt zu 95 Gew.-% und besonders bevorzugt zu > 99 Gew.-% durch die Hydrierung in Alkoholgruppen umgewandelt. Beispielsweise kann man im Handel erhältliche hydrierte Stärkehydrolysate der Firma Cerester mit dem Polyol 300, Sorbidex 200 und Sorbidex 122 sowie reinen Sorbit und Mannit als Pfpfpcopolymerisat (B) verwenden. Vorzugsweise verwendet man als (B) hydrierte Stärkehydrolysate oder hydrierte Glukosesirupe.

Zur Herstellung der Pfpfpcopolymerisate werden die Monomeren (a) und gegebenenfalls (b) und/oder (c) in Gegenwart von Verbindungen der Komponente (B) radikalisch polymerisiert. In einigen Fällen kann es für die Wirkung des entstehenden Pfpfpcopolymerisates günstig sein, zwei oder mehrere der unter (B) angegebenen Verbindungen einzusetzen. Die Polymerisation kann in Gegenwart oder auch in Abwesenheit von inerten Lösungsmitteln oder inerten Verdünnungsmitteln durchgeführt werden. Da die Polymerisation in Abwesenheit von inerten Löse- oder Verdünnungsmitteln meistens zu uneinheitlichen Pfpfpcopolymerisaten führt, ist die Pfpfpcopolymerisation in einem inerten Löse- oder Verdünnungsmittel bevorzugt. Geeignet sind beispielsweise solche inerten Verdünnungsmittel, in denen die unter (B) angegebenen Verbindungen suspendiert werden können und die die Monomeren (A) lösen. In diesen Fällen liegen die Pfpfpcopolymerisate nach der Polymerisation in suspensierter Form vor und können leicht durch Filtration in fester Form isoliert werden. Geeignete inerte Verdünnungsmittel sind beispielsweise Toluol, Xylol, o-, m-, p-Xylol und Isomerengemische, Ethylbenzol, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Dodecan, Cyclohexan, Cyclooctan, Methylcyclohexan sowie Mischungen der genannten Kohlenwasserstoffe oder Benzinfraktionen, die keine polymerisierbaren Monomeren enthalten. Außerdem eignen sich Chlorkohlenwasserstoffe wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Hexachlorethan, Dichlorethan und Tetrachlorethan. Bei der oben beschriebenen Arbeitsweise, bei der die Verbindungen der Komponente (B) in einem inerten Verdünnungsmittel suspendiert sind, setzt man vorzugsweise wasserfreie Verbindungen der Komponente (B) ein und verwendet aus der Gruppe der Monomeren (a) vorzugsweise die Anhydride. Eine bevorzugte Art der Herstellung der Pfpfpcopolymerisate ist die Lösungspolymerisation, wobei die Verbindungen der Komponente (B), die Monomeren (A) und das gebildete Pfpfpcopolymerisat zumindest dispergiert, vorzugsweise in gelöster Form vorliegen. Für die Lösungspolymerisation eignen sich beispielsweise inerte Lösemittel, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, sek-Butanol, Tetrahydrofuran, Dioxan, Wasser, sowie Mischungen der genannten inerten Lösemittel. Die Poly-

merisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Die Pffropfpolymerisate werden im allgemeinen unter Mitverwendung von radikalbildenden Initiatoren hergestellt.

Als radikalbildende Initiatoren sind vorzugsweise alle diejenigen Verbindungen geeignet, die bei der jeweils gewählten Polymerisationstemperatur eine Halbwertszeit von weniger als 3 Stunden aufweisen. Falls man die Polymerisation zunächst bei niedriger Temperatur startet und bei höherer Temperatur zu Ende führt, so ist es zweckmäßig, mit mindestens zwei bei verschiedenen Temperaturen zerfallenden Initiatoren zu arbeiten, nämlich zunächst einen bereits bei niedrigerer Temperatur zerfallenden Initiator für den Start der Polymerisation einzusetzen und dann die Hauptpolymerisation mit einem Initiator zu Ende zu führen, der bei höherer Temperatur zerfällt. Man kann wasserlösliche sowie wasserunlösliche Initiatoren oder Mischungen von wasserlöslichen und wasserunlöslichen Initiatoren einsetzen. Die in Wasser unlöslichen Initiatoren sind dann in der organischen Phase löslich. Für die im folgenden angegebenen Temperaturbereiche kann man beispielsweise die dafür aufgeführten Initiatoren verwenden.

Temperatur: 40 bis 60° C

Acetylcyclohexansulfonylperoxid, Diacetylperoxidicarbonat, Dicyclohexylperoxidicarbonat, Di-2-ethylhexylperoxidicarbonat, tert.-Butylperneodecanoat, 2,2'-Azobis-(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis-(2-methyl-N-phenylpropionamidin)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid.

Temperatur: 60 bis 80° C

tert.-Butylperpivalat, Dioctanoylperoxid, Dilauroylperoxid, 2,2'-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril).

Temperatur 80 bis 100° C

Dibenzoylperoxid, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylpermaleinat, 2,2'-Azobis-(isobutylronitril), Dimethyl-2,2'-azobisisobutytrat, Natriumpersulfat, Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat.

Temperatur 100 bis 120° C

Bis-(tert.-butylperoxid)-cyclohexan, tert.-Butylperoxiisopropylcarbonat, tert.-Butylperacetat, Wasserstoffperoxid.

Temperatur: 120 bis 140° C

2,2-Bis-(tert.-butylperoxi)-butan, Dicumylperoxid, Di-tert.-amylperoxid, Di-tert.-butylperoxid.

Temperatur: > 140° C

p-Methanhydroperoxid, Pinanhydroperoxid, Cumolhydroperoxid und tert.-Butylhydroperoxid.

Verwendet man zusätzlich zu den genannten Initiatoren noch Salze oder Komplexe von Schwermetallen, z. B. Kupfer-, Kobalt-, Mangan-, Eisen-, Nickel- und Chromsalze oder organische Verbindungen, wie Benzoin, Dimethylanilin oder Ascorbinsäure, so können die Halbwertszeiten der angegebenen radikalbildenden Initiatoren verringert werden. So kann man beispielsweise tert.-Butylhydroperoxid unter Zusatz von 5 ppm Kupfer-II-acetylacetonat bereits so aktivieren, daß bereits bei 100° C polymerisiert werden kann. Die reduzierende Komponente von Redoxkatalysatoren kann auch beispielsweise von Verbindungen wie Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumformaldehydsulfoxylat und Hydrazin gebildet werden. Bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren verwendet man z. B. 0,01 bis 20, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-% eines Polymerisationsinitsators oder einer Mischung mehrerer Polymerisationsinitiatoren. Als Redoxkomponenten setzt man 0,1 bis 15% der reduzierend wirkenden Verbindungen zu. Schwermetalle werden im Bereich von 0,1 bis 100 ppm, vorzugsweise 0,5 bis 10 ppm eingesetzt. Oft ist es von Vorteil, eine Kombination aus Peroxid, Reduktionsmittel und Schwermetall als Redoxkatalysator einzusetzen.

Die Polymerisation der Monomeren (a) und der gegebenenfalls mitzuverwendenden Monomeren (b) und/oder (c) kann auch durch Einwirkung von ultravioletter Strahlung, gegebenenfalls in Gegenwart von UV-Initiatoren, durchgeführt werden. Für das Polymerisieren unter Einwirkung von UV-Strahlen setzt man die dafür üblicherweise in Betracht kommenden Fotoinitiatoren bzw. Sensibilisatoren ein. Hierbei handelt es sich beispielsweise um Verbindungen wie Benzoin und Benzoinether,  $\alpha$ -Methylbenzoin oder  $\alpha$ -Phenylbenzoin. Auch sogenannte Triplett-Sensibilisatoren, wie Benzoyldiketale, können verwendet werden. Als UV-Strahlungsquellen dienen beispielsweise neben energiereichen UV-Lampen, wie Kohlenbogenlampen, Quecksilberdampf lampen oder Xenonlampen auch UV-arme Lichtquellen, wie Leuchtstoffröhren mit hohem Blauanteil.

Um Polymerisate mit niedrigem K-Wert herzustellen, wird die Pffropfpolymerisation zweckmäßigerweise in Gegenwart von Reglern durchgeführt. Geeignete Regler sind beispielsweise Mercaptoverbindungen, wie Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mercaptobutanol, Mercaptoessigsäure, Mercaptopropionsäure, Butylmercaptan und Dodecylmercaptan. Als Regler eignen sich außerdem Allylverbindungen, wie Allylalkohol, Aldehyde, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd und Isobutyraldehyd, Ameisensäure, Ammoniumformiat, Propionsäure, Hydrazinsulfat und Butenole. Falls die Polymerisation in Gegenwart von Reglern durchgeführt wird, benötigt man davon 0,05 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren.

Zur Vermeidung von Korrosion an den Edelstahlreaktoren durch die Maleinsäure oder andere säuregruppenhaltige Monomere wird die Polymerisation in Gegenwart von wasserlöslichen Phosphorverbindungen durchgeführt, in denen der Phosphor eine Oxidationszahl von 1 bis 4 hat, deren wasserlöslichen Alkali- oder Ammoniumsalzen, wasserlöslichen  $\text{PO(OH)}_2$ -Gruppen enthaltenden Verbindungen und/oder deren wasserlöslichen Salzen. Vorzugsweise verwendet man phosphorige Säure. Die in Betracht kommenden Phosphorverbindungen werden in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren (A) angewendet. Die in Betracht kommenden Phosphorverbindungen sind in der EP-A 0 175 317 beschrieben.

Die Polymerisation der Komponenten (A) und (B) erfolgt üblicherweise in einer Inertgasatmosphäre unter Ausschluß von Luftsauerstoff. Während der Polymerisation wird im allgemeinen für eine gute Durchmischung der Reaktionsteilnehmer gesorgt. Bei kleineren Ansätzen, bei denen eine sichere Abführung der Polymerisationswärme gewährleistet ist, kann man die Reaktionsteilnehmer, die vorzugsweise in einem inerten Verdünnungsmittel vorliegen, diskontinuierlich copolymerisieren, indem man das Reaktionsgemisch auf die Polymerisationstemperatur erhitzt. Diese Temperaturen liegen in dem Bereich von 40 bis 180°C. Bei dieser Methode erhält man jedoch Pffropfpolymerisate, die einen relativ hohen Gehalt an nichtpolymerisierter Dicarbonsäure aufweisen. Um den Verlauf der Polymerisationsreaktion besser kontrollieren zu können, gibt man daher die Monomeren (A) nach dem Anspringen der Polymerisation dem polymerisierenden Gemisch kontinuierlich oder absatzweise in dem Maße zu, daß die Pffropfpolymerisation in dem gewünschten Temperaturbereich gut kontrollierbar ist. Bevorzugt ist eine Art der Zugabe der Monomeren der Komponente (A), bei der man im Polymerisationsreaktor zunächst die Verbindungen der Komponente (B) zusammen mit mindestens einem Teil von Monomer (a) im Reaktor vorlegt und darin unter Rühren auf die gewünschte Polymerisationstemperatur erhitzt. Sobald diese Temperatur erreicht ist, fügt man dazu über einen Zeitraum von etwa 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 8 Stunden, die restlichen Monomeren (a) und gegebenenfalls (b) und/oder (c) sowie den Initiator und gegebenenfalls einen Regler zu. Eine derartige Vorgehensweise wird beispielsweise beim Polymerisieren der Komponente (A) und (B) in einem inerten Verdünnungsmittel, in dem die Komponente (B) suspendiert ist, sowie auch bei der in Lösung durchgeführten Pffropfpolymerisation angewendet.

Die Pffropfpolymerisate werden vorzugsweise durch Suspensions- oder Lösungspolymerisation der Komponente (A) und (B) in wäßrigem Medium hergestellt, wobei die Lösungspolymerisation in Wasser besonders bevorzugt ist. Bei der Lösungspolymerisation in wäßrigem Medium geht man beispielsweise so vor, daß man die Monomeren (a) und mindestens einen Teil der Verbindungen der Komponente (B) in wäßrigem Medium vorlegt, sowie gegebenenfalls die Monomeren (b) und/oder (c) kontinuierlich oder absatzweise dem polymerisierenden Reaktionsgemisch zufügt und in der Weise copolymerisiert, daß der Neutralisationsgrad der einpolymerisierten Monomer-Einheiten nach Abschluß der Pffropfpolymerisation, d. h. wenn mindestens 95, vorzugsweise 98 bis 99% der Monomeren polymerisiert sind, 20 bis 90% beträgt. Vorzugsweise werden die Monomeren (a) am Beginn der Polymerisation bereits in mindestens zu 20% neutralisierter Form eingesetzt. Bei der Pffropfpolymerisation in wäßrigem Medium kann man die gesamte Menge der Verbindungen der Komponente (B) zusammen mit den Monomeren (a) vorlegen und die restlichen Mengen an Verbindungen der Komponente (B) dem polymerisierenden Reaktionsgemisch sowie gegebenenfalls den Monomeren (b) und/oder (c) kontinuierlich oder absatzweise zufügen. Um Pffropfpolymerisate mit geringem Restgehalt an nichtpolymerisiertem Monomeren (a), d. h. insbesondere Maleinsäure, zu erhalten, kontrolliert man den Neutralisationsgrad der Monomeren während der Polymerisation. Er soll während der Pffropfpolymerisation 20 bis 90, vorzugsweise 30 bis 80% betragen. Man kann hierzu beispielsweise die Monomeren (a) und gegebenenfalls (b) partiell neutralisieren, so daß ihr Neutralisationsgrad jeweils in dem angegebenen Bereich liegt. Es ist aber auch möglich, die im Reaktor vorgelegten Monomeren der Gruppe (a) vollständig oder zu ca. 90% zu neutralisieren und Säuregruppen enthaltende Monomere der Gruppe (b) in nicht-neutralisierter Form zuzugeben, so daß sich der Gesamtneutralisationsgrad der Monomeren (a) und gegebenenfalls (b), d. h. wenn man als (b) ein Säuregruppen enthaltendes Monomer einsetzt, z. B. Acrylamidopropansulfonsäure oder Vinylphosphonsäure, während der Polymerisation von zunächst ca. 100% oder ca. 90% auf Werte in dem Bereich von 20 bis 90% erniedrigt. Um einen bestimmten Neutralisationsgrad innerhalb dieses Bereiches der Monomeren (a) und (b) aufrechtzuerhalten, kann man während der Polymerisation eine Base, z. B. Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak oder Ethanolamin, zufügen. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Pffropfpolymerisate wird die Hauptmenge, d. h. 60 bis 80% der Monomeren (a) und gegebenenfalls (b) bei einem Neutralisationsgrad von 20 bis 80% polymerisiert. Besonders bevorzugt wird die Lösungspolymerisation mit Wasserstoffperoxid und/oder wasserlöslichen organischen Hydroperoxiden als Initiator durchgeführt. Hierfür benötigt man, bezogen auf die Monomeren (A), z. B. 0,5 bis 30 Gew.-% an Initiator.

Bei der Pffropfpolymerisation liegen die Temperaturen üblicherweise in dem Bereich von 40 bis 180, vorzugsweise 60 bis 150°C. Sobald die Temperatur bei der Polymerisation oberhalb der Siedepunkte des inerten Verdünnungs- oder Lösemittels oder der Monomeren liegt, wird die Polymerisation unter Druck durchgeführt. Die Konzentration der Komponenten (A) und (B) beträgt bei der Polymerisation in Gegenwart von inerten Löse- oder inerten Verdünnungsmitteln beispielsweise 10 bis 80, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-%. Die Herstellung der Pffropfpolymerisate kann in den üblichen Polymerisationsvorrichtungen erfolgen. Hierzu verwendet man beispielsweise Rührkessel, die mit einem Anker-, Blatt-, Impeller- oder Mehrstufenimpulsgegenstromrührer ausgestattet sind. Insbesondere bei der Pffropfpolymerisation in Abwesenheit von Verdünnungsmitteln kann es vorteilhaft sein, die Pffropfpolymerisation in Knetern durchzuführen. Ebenso kann es notwendig sein, in einem Knetter zu polymerisieren, wenn man bei hohen Konzentrationen arbeitet oder wenn die hydrierten Naturstoffe hochmolekular sind und zunächst stark quellen.

Man erhält Pffropfpolymerisate, die in Wasser löslich sind und K-Werte von 7 bis 100, vorzugsweise 8 bis 50 haben (gemessen an 1%igen wäßrigen Lösungen der Polymerisate bei pH7 und 25°C). Die nach den oben angegebenen Verfahren herstellbaren Pffropfpolymerisate sind farblose bis gelblich gefärbte Produkte, die auch

im alkalischen pH-Bereich, beispielsweise durch Zugabe von Natronlauge bis zu einem pH-Wert von 10 im Gegensatz zu Pfpfopolymeren von nicht hydrierten Stärkehydrolysaten keine Braunfärbung zeigen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Pfpfopolymeren werden als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln für Textilien in Mengen von 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 12 Gew.-%, bezogen auf die Wasch- oder Reinigungsmittelformulierung eingesetzt. Pfpfopolymerisate dieser Zusammensetzung besitzen eine hervorragende inkrustationsinhibierende Wirkung in phosphatfreien und phosphatreduzierten (d. h. Phosphatgehalte unterhalb von 25 Gew.-%) Waschmitteln. Die niedermolekularen Pfpfopolymerisate bewirken in Waschmitteln beim Waschen zusätzlich eine Dispergierung des Partikelschmutzes und Verhindern eine Wiederanschmutzung des zu waschenden Textilgutes. Außerdem zeigen sie oftmals eine viskositätsenkende Wirkung bei Waschmittel-Slurries.

Die oben beschriebenen Pfpfopolymerisate sind gegenüber den bisher verwendeten Copolymerisaten auf Basis ethylenisch ungesättigter Monomerer und gegenüber Pfpfopolymerisaten von Acrylsäure auf Mono-, Oligo- und Polysacchariden weitgehend biologisch abbaubar oder werden aus dem Abwasser von Kläranlagen mit dem Klärschlamm praktisch vollständig eliminiert.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Pfpfopolymerisate sind sowohl in flüssigen als auch in pulverförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln einsetzbar. Die Zusammensetzung von Waschmittelformulierungen können sehr unterschiedlich sein. Gleiches gilt für die Zusammensetzung von Reinigungsmittelformulierungen. Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen enthalten üblicherweise 1 bis 50 Gew.-% Tenside und gegebenenfalls Builder. Diese Angaben gelten sowohl für flüssige als auch für pulverförmige Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen. Beispiele für die Zusammensetzung von Waschmittelformulierungen, die in Europa, in den USA und in Japan gebräuchlich sind, findet man beispielsweise in Chemical and Eng. News, Band 67, 35 (1989) tabellarisch dargestellt. Weitere Angaben über die Zusammensetzung von Wasch- und Reinigungsmitteln kann man in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1983, 4. Auflage, Seiten 63—160 entnehmen. Die Waschmittel können gegebenenfalls noch ein Bleichmittel enthalten, z. B. Natriumperborat, das im Fall seines Einsatzes in Mengen bis zu 30 Gew.-% in der Waschmittelformulierung enthalten sein kann. Die Wasch- und Reinigungsmittel können gegebenenfalls weitere übliche Zusätze enthalten, z. B. Komplexbildner, Trübungsmittel, optische Aufheller, Enzyme, Parfümöle, Farbübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, schmutzablösungsfördernde Polymere (soil release polymere) und/oder Bleichaktivatoren.

Die oben beschriebenen Pfpfopolymerisate werden erfindungsgemäß in Waschmitteln mit reduziertem Phosphatgehalt (darunter soll ein Phosphatgehalt von weniger als 25 Gew.-% Natriumtriphosphat verstanden werden) oder in phosphatfreien Waschmitteln sowie in Reinigungsmitteln eingesetzt. Die Polymerisate können dabei in Form eines Granulats, eines Pulvers, einer Paste, ein hochviskosen Masse, als Dispersion oder als Lösung in einem Lösemittel der Waschmittelformulierung zugegeben werden. Die Pfpfopolymerisate können auch an der Oberfläche von Stellmitteln, z. B. Natriumsulfat oder Gerüststoffen (Zeolithen oder Betoniten) sowie an anderen festen Hilfsstoffen der Waschmittelformulierung absorbiert werden.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Pfpfopolymerisate können auch mit anderen bekannten Waschmitteladditiven (wie z. B. Vergrauungsinhibitoren, Claydispergatoren und Stoffen, die die Primärwaschwirkung verstärken, Farbübertragungsinhibitoren, Bleichaktivatoren) in Pulver- und Flüssigwaschmitteln (phosphathaltig und phosphatfrei) synergistische Effekte hervorrufen, bei denen nicht nur die Vergrauungsinhibierung, sondern auch die Wirkung des anderen Waschmitteladditivs verstärkt werden kann.

Die K-Werte der Polymerisate wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932), bestimmt. Dabei bedeutet  $K = k \times 10^3$ . Die Messungen wurden an 5%igen wäßrigen Lösungen der Natriumsalze der Pfpfopolymerisate bei 25°C und einem pH-Wert von 7 durchgeführt. Falls nichts anderes bezeichnet, bedeuten die Angaben in Prozent Gewichtsprozent.

## Beispiele

### Herstellung der Polymeren

#### Polymer 1

In einem gerührten Reaktor mit Rückflußkühler, Stickstoffeinleitung und Zulaufvorrichtung werden 265 g der 70%igen wäßrigen Lösung eines hydrierten Stärkehydrolysats (Polyol 300 der Fa. Cerestar), 106 g Wasser, 235 g Maleinsäureanhydrids und 1,4 g phosphoriger Säure unter Rühren mit 307 g 50%iger Natronlauge neutralisiert und während des Neutralisationsvorgangs zum Sieden erhitzt. Nun werden auf einmal 1,52 g der 0,1%igen wäßrigen Lösung von Eisen-II-sulfat zugesetzt, gut eingemischt und dann innerhalb von 6 Stunden 174 g 50%iges Wasserstoffperoxid gleichmäßig unter Sieden zudosiert. Anschließend wird noch 1 Stunde beim Sieden nacherhitzt. Die ganze Reaktion wird im schwachen Stickstoffstrom durchgeführt. Die erhaltene klare schwach gelbliche Lösung hat einen Feststoffgehalt von 51% und einen pH-Wert von 6,2. Der K-Wert des Polymeren beträgt 8,7. Der Gehalt an monomerer Maleinsäure beträgt berechnet auf Feststoff 1,7%.

#### Polymer 2

Man verfährt wie bei Polymer 1 angegeben, setzt jedoch zur Neutralisation 269 g 50%ige wäßrige Natronlauge ein. Die erhaltene klare schwach gelbliche Lösung hat einen Feststoffgehalt von 51,2% und einen pH-Wert von 5,7. Der K-Wert des Polymeren beträgt 8,9. Der Gehalt an monomerer Maleinsäure beträgt, berechnet auf Feststoff, 0,52%.

## Polymer 3

Man arbeitet wie bei Polymer 1 beschrieben, setzt jedoch zur Neutralisation 230 g 50%ige wäßrige Natronlauge ein und dosiert die Hälfte des eingesetzten Wasserstoffperoxids in 3 Stunden und dann die 2. Hälfte an Wasserstoffperoxid in 4 Stunden gleichmäßig zu. Die erhaltene schwach gelbliche Lösung hat einen Feststoffgehalt an 50,9% und einen pH-Wert von 5,0. Der K-Wert des Pfpfopolymeren beträgt 9,1. Der Gehalt an monomerer Maleinsäure beträgt berechnet auf Feststoff 0,36%.

## Polymer 4

In einem Reaktor wie bei Polymer 1 beschrieben, werden 198,9 g der 70%igen wäßrigen Lösung eines hydrierten Stärkehydrolysats (Polyol 300 der Fa. Cerestar), 126 g Wasser, 274,4 g Maleinsäureanhydrid, 3,25 g 50%ige phosphorige Säure und 1,77 g 0,1%ige wäßrige Ferrosulfatlösung unter Rühren mit 269 g 50%iger wäßriger Natronlauge neutralisiert und der Reaktorinhalt gleichzeitig bis zum Sieden erhitzt. Unter Sieden werden dann innerhalb von 3 Stunden 101,5 g 50%iges Wasserstoffperoxid und anschließend innerhalb von 4 Stunden nochmals 101,5 g 50%iges Wasserstoffperoxid gleichmäßig zudosiert. Anschließend wird noch 1 Stunde nacherhitzt und dann gekühlt. Die erhaltene klare, schwach gelbliche Lösung hat einen Feststoffgehalt von 49,5% und einen pH-Wert von 5,0. Der K-Wert des Pfpfopolymeren beträgt 9,2. Der Gehalt an monomerer Maleinsäure, berechnet auf Feststoff, beträgt 0,1%.

## Polymer 5

Man verfährt wie bei Polymer 1 beschrieben, setzt jedoch anstelle von Maleinsäureanhydrid 278 g Itaconsäure ein. Neutralisiert wird mit 240 g 50%iger wäßriger Natronlauge. Die erhaltene klare gelbliche Lösung hat einen Feststoffgehalt von 52,0% und einen pH-Wert von 5,9. Der K-Wert des Pfpfopolymeren beträgt 10,1. Der Restgehalt an monomerer Itaconsäure, berechnet auf Farbstoff, beträgt 0,66%.

## Polymer 6

Man arbeitet wie bei Polymer 5 angegeben, setzt jedoch anstelle von Itaconsäureanhydrid 199,9 g Citraconsäureanhydrid und 117,6 g Maleinsäureanhydrid ein. Vor der Polymerisation neutralisiert man mit 254,2 g 50%iger wäßriger Natronlauge. Nach der Polymerisation wird durch Zugabe von 50%iger wäßriger Natronlauge der pH-Wert der Lösung auf 7,5 eingestellt. Der K-Wert des Pfpfopolymeren beträgt 8,5. Die Polymerisatlösung ist klar und schwach gelblich.

## Vergleichspolymer nach Stand der Technik

Wie bei Polymer 1 angegeben wird ein nicht hydriertes Stärkehydrolysat mit einem DE-Wert von 20, bestehend aus 81,5% Oligosacchariden, 11% Maltotriose, 6,5% Maltose und ca. 1% Dextrose anstelle von Polyol 300 eingesetzt. Die erhaltene gelbliche Polymerisatlösung hat einen Feststoffgehalt von 50,9% und einen pH-Wert von 6,3. Der K-Wert des Pfpfopolymers beträgt 9.

Zur Prüfung der Alkalistabilität werden die oben beschriebenen Pfpfopolymerisatlösung jeweils mit 50%iger wäßriger Natronlauge auf einen pH-Wert von 10,0 eingestellt und 2 Stunden bei 80°C gelagert. Anschließend wird die Farbe beurteilt (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1

Polymer-Nr.	bei pH=7	bei pH=10 nach 2-stündiger Lagerung bei 80°C
1	schwach gelblich	schwach gelblich
2	schwach gelblich	schwach gelblich
3	schwach gelblich	schwach gelblich
4	schwach gelblich	schwach gelblich
5	gelblich	gelblich
6	farblos	fast farblos
Vergleichspolymer	gelblich	dunkelbraun

## Anwendungstechnische Prüfung

Die beschriebenen Pfpfopolymeren wurden bezüglich ihrer inkrustationsinhibierenden Eigenschaften im Waschtest untersucht. Die Zahl der Waschzyklen betrug 15. Am Ende der Waschserie wurde der Aschegehalt



des Gewebes ermittelt, indem man das Testgewebe veraschte. Je niedriger der Aschegehalt ist, desto wirksamer ist das verwendete Pfropfpolymer. Die in verschiedenen Versuchsserien bestimmten Werte sind in Tabelle 3 aufgelistet. Die Pfropfpolymeren zeigen eine deutlich bessere Wirksamkeit als der Vergleichsversuch ohne Polymer. Als weiterer Vergleich wurde in jeder Serie ein handelsüblicher Inkrustationsinhibitor nach dem Stand der Technik als Standardpolymer (Copolymerisat aus 70 Gew.-% Acrylsäure und 30 Gew.-% Maleinsäure, Molekulargewicht 70 000) verwendet. Die erfindungsgemäßen Pfropfpolymeren zeigen eine geringfügig bessere Inkrustationsinhibierung als das marktgängige Standardpolymer.

## Waschbedingungen

Waschgerät	Launderometer
Waschtemperatur	60°C
Wasserhärte	4 mmol (22,4° dH)
Verhältnis Ca/mg	4 : 1
Waschzeit	30 min (einschl. Aufheizzeit)
Waschzyklen	15
Waschmitteldosierung	4,5 g/l
Flottenverhältnis	1 : 12,5
Flotte	250 ml
Gewebe	20 g Baumwolle 221

In Tabelle 2 ist die Zusammensetzung der verwendeten Waschmittelformulierung angegeben.

	Gew. -%
Alkylbenzolsulfonat	8,00
C <sub>13</sub> /C <sub>15</sub> -Oxoalkohol ethoxyliert mit 7 Ethylenoxid	7,00
Fettsäure-Na-Salz	2,00
Carboxymethylcellulose	1,00
Zeolith A	36,00
Natriumcarbonat	12,00
Na-Perborat • 3 H <sub>2</sub> O	22,00
Tetraacetylenethyldiamin	2,00
optischer Aufheller	0,20
Enzyme	0,50
Polymer (100%)	5,00
Na-Sulfat	Rest auf 100

Tabelle 3

Beispiel Nr.	Polymer Nr.	Asche (%)
1	1	1,87
2	2	1,79
3	3	1,73
4	4	1,65
5	5	1,68
6	6	1,67
Vergleichsbeispiel	kein Polymerzusatz	3,11
1	Standardpolymer	1,98
2		

## Patentansprüche

1. Verwendung von Pfropfpolymerisaten, die erhältlich sind durch radikalisch initiierte Polymerisation von

(A) Monomermischungen aus

(a) 90 bis 100 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren, deren Anhydriden oder Alkali- und/oder Ammoniumsalzen,

(b) 0 bis 10 Gew.-% anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die mit den Monomeren (a) copolymerisierbar sind, und

(c) 0 bis 5 Gew.-% mindestens 2 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweisenden Monomeren

in Gegenwart von

(B) hydrierten Monosacchariden, hydrierten Oligosacchariden und/oder hydrierten Polysacchariden im Gewichtsverhältnis (A) : (B) von (95 bis 20) : (5 bis 80) als Zusatz zu phosphatfreien und phosphatreduzierten Wasch- und Reinigungsmitteln.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als (a) Maleinsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, die Anhydride der genannten Carbonsäuren und/oder deren Salze einsetzt.

3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als (A) (a) Maleinsäure als alleiniges Monomer auf (B) hydrierte Monosaccharide, hydrierte Oligosaccharide und/oder hydrierte Polysaccharide aufpfropft.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als (B) hydrierte Stärkehydrolysate einsetzt.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als (B) hydrierte Glukosesirupe einsetzt.

6. Wasch- und Reinigungsmittel, die mindestens ein Tensid, gegebenenfalls Builder und andere übliche Zusatzstoffe sowie 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die jeweiligen Formulierungen, an Pfropfpolymerisaten enthalten, die erhältlich sind durch radikalisch initiierte Polymerisation von

(A) Monomermischungen aus

(a) 90 bis 100 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren, deren Anhydriden oder Alkali- und/oder Ammoniumsalzen,

(b) 0 bis 10 Gew.-% anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die mit den Monomeren (a) copolymerisierbar sind, und

(c) 0 bis 5 Gew.-% mindestens 2 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweisenden Monomeren

in Gegenwart von

(B) hydrierten Monosacchariden, hydrierten Oligosacchariden und/oder hydrierten Polysacchariden im Gewichtsverhältnis (A) : (B) von (95 bis 20) : (5 bis 80).

=>

L2 1 DE4415623/PN  
(DE4415623/PN)

=>

L2 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 1998 DERWENT INFORMATION LTD

AN 95-383640 [50] WPINDEX

DNC C95-165812

TI Graft copolymer additives to low phosphate washing and cleaning agents - obtd. by polymerising unsaturated di carboxylic acids in the presence of a hydrogenated mono - or poly saccharide cpd.

*HOE 96/HO15J*

DC A14 A97 D25

IN DENZINGER, W; FUNHOFF, A; HARTMANN, H; PERNER, J; PINKOS, R

PA (BADI) BASF AG

CYC 19

PI DE 4415623 A1 951109 (9550)\* 10 pp C11D003-37 <--

WO 9530731 A1 951116 (9551) DE 24 pp C11D003-37

RW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

W: CA JP US

ADT DE 4415623 A1 DE 94-4415623 940504; WO 9530731 A1 WO 95-EP1553  
950425

PRAI DE 94-4415623 940504

IC ICM C11D003-37

ICS C08F251-00; C11D003-22

=>

L2 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 1998 DERWENT INFORMATION LTD

AN 95-383640 [50] WPINDEX

AB DE 4415623 A UPAB: 951215

The use of graft copolymers obtd. by radical initiated polymerisation of (A) a monomer mixt. of (a) 90-100 wt.% monoethylenically unsaturated 4-8 C dicarboxylic acids, their anhydrides or alkali- and/or ammonium salts, (b) 0-10 wt.% other monoethylenically unsaturated monomers which are copolymerisable with the monomers (a) and (c) 0-5 wt.% monomers contg. at least 2 ethylenically unsaturated double bonds in the mol. in the presence of (B) hydrogenated monosaccharides, hydrogenated oligosaccharides and/or hydrogenated poly-saccharides in a wt. ratio (A):(B) of (95:20):(5-80) as additives to phosphate-free and reduced phosphate washing and cleaning agents.

Pref. monomer (a) in the monomer mixt. (A) is pref. maleic acid, itaconic acid, citraconic acid or the anhydrides and/or salts of these. The graft substrate (B) is pref. a hydrogenated starch hydrolysate or hydrogenated glucose syrup. Pref. washing and cleaning agent formulations comprise at least one surfactant, opt. builders and other conventional ingredients, and 0.1-20 wt.% w.r.t. total formulation of the graft copolymer.

USE - The graft copolymers have an excellent incrustation-inhibiting effect in phosphate-free and low phosphate washing and cleaning agents. The low mol. wt. graft polymers also exert a powerful dispersing effect on dirt particles and thus prevent re-soiling of laundry during the washing process.

ADVANTAGE - The graft copolymers are less prone to formation of dark coloured discolouration in alkaline medium than prior art graft copolymers, and have excellent biodegradability.

Dwg. 0/0